

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



18 SEP 2004

REC'D 04 OCT 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 55 402.5

Anmeldetag:

25. November 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Wässrige Dispersionen von Copolymerisaten, ihre
Herstellung und Verwendung

IPC:

C 08 F, C 14 C

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 23. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

'Agurke

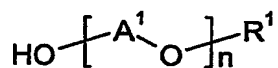
Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen von Copolymerisaten, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

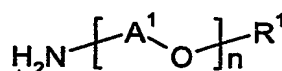
- (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
(B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C₃-C₁₀-Alken erhältlich ist,
(C) optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Comonomer,

und optional Umsetzung mit

- (D) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

und anschließendes Versetzen mit Wasser,

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden

R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,

n eine ganze Zahl von 1 bis 200

und wobei der Wassergehalt im Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-% liegt, bezogen auf wässrige Dispersion.

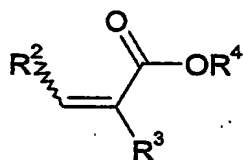
2. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Anhydridgruppen des Copolymerisats nach der Polymerisation vollständig oder partiell mit Wasser oder wässriger alkalischer Lösung hydrolysiert werden.

3. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Molverhältnisse von im Copolymerisat einpolymerisierten Comonomer

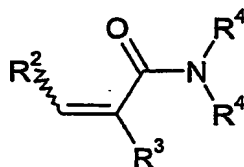
2

- (A) im Bereich von 5 bis 60 mol-%,
(B) im Bereich von 1 bis 95 mol-%,
(C) im Bereich von 0 bis 70 mol-%, jeweils bezogen auf Copolymerisat, wobei die Summe aus (A), (B) und (C) 100 mol-% ergibt, und
(D) im Bereich von 0 bis 50 mol-%, bezogen auf alle Carboxylgruppen von Copolymerisat, liegen.

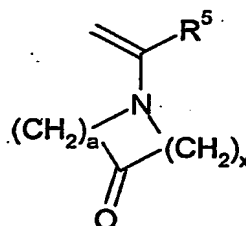
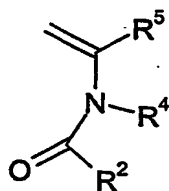
4. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass (C) gewählt wird aus ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel II



Carbonsäureamiden der Formel III,



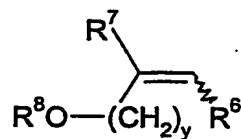
nicht-cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV a oder cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV b



C₁-C₂₀-Alkyl-Vinylethern,
N-Vinyl-Derivaten von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen,
α,β-ungesättigten Nitrilen,

3

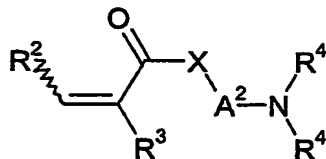
alkoxylierten ungesättigten Ethern der allgemeinen Formel V



V

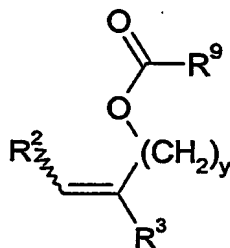
5

Ethern oder Amiden der allgemeinen Formel VI



VI

ungesättigten Estern der allgemeinen Formel VII



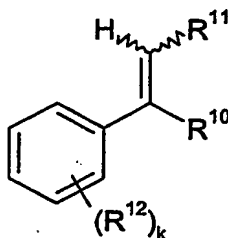
VII

Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat- und Sulfonatgruppen-haltigen Comonomeren.

15

 α -Olefine mit 3 bis 40 C-Atomen,

vinylaromatischen Verbindungen der allgemeinen Formel VIII



VIII

20

wobei in den allgemeinen Formeln die Variablen wie folgt definiert sind:

| | | |
|----|--------------------------|---|
| 5 | A^2, A^3 R^2, R^3 | gleich oder verschieden und C_2 - C_{20} -Alkylen, gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_5 -Alkyl und $COOR^4$, |
| | R^4 | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff oder C_1 - C_{22} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, |
| | R^5 | Wasserstoff oder Methyl, |
| 10 | x | eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6, |
| | y | eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1, |
| | a | eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6, |
| | b | eine ganze Zahl von 1 bis 200, |
| 15 | R^6, R^7 | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl, |
| | X | Sauerstoff oder $N-R^4$ |
| | R^8 | $[A^3-O]_b-R^4$, |
| | R^9 | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl, |
| 20 | R^{10} und R^{11} | unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, |
| | R^{12} | ausgewählt aus Methyl und Ethyl, |
| | k | eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 2 |

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

25

5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein Oligomer von verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} -Alken enthalten, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C_3 - C_{10} -Alken erhältlich ist.

30

6. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man (A) und (B) und gegebenenfalls (C) miteinander radikalisch copolymerisiert und anschließend mit Wasser versetzt.

35

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man während oder nach der Copolymerisation von (A), (B) und gegebenenfalls (C) mit (D) umsetzt.

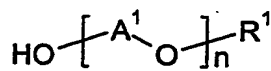
5

8. Verwendung von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Behandlung von faserigen Substraten.
- 5 9. Verfahren zur Behandlung von faserigen Substraten unter Verwendung von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass faserige Substrate gewählt werden aus Leder, Textil, Papier, Pappe, Holz, Holzverbundwerkstoffe, Kunstleder, Alcantara und Lefa.
10. 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Leder um wet-white handelt.
12. Faserige Substrate, behandelt nach einem Verfahren nach Anspruch 9 bis 11.
- 15 13. Faserige Substrate nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Substraten um Leder handelt.
14. Leder nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Leder auf Basis von wet-white handelt.
- 20 15. Verwendung von faserigen Substraten nach einem der Ansprüche 12 bis 14 zur Herstellung von Bekleidungsstücken oder Möbeln oder Autoteilen.
- 25 16. Copolymerisate, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von
- (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
 - (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C₃-C₁₀-Alken erhältlich ist,
 - (C) optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Comonomer,

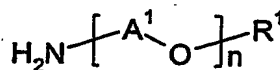
35

und Umsetzung mit

(D) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b,



I a



I b

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

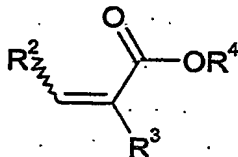
A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden

R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,

n eine ganze Zahl von 1 bis 200

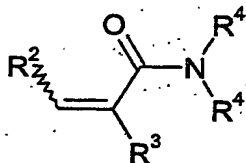
und optional Hydrolyse.

17. Copolymerisate nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass (C) gewählt wird aus ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel II



II

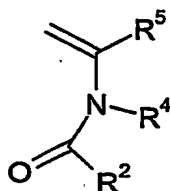
Carbonsäureamiden der Formel III,



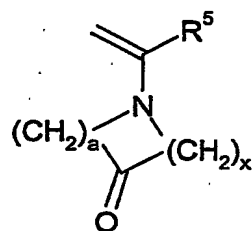
III

7

nicht-cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV a oder cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV b



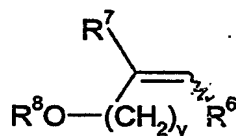
IV a



IV b

5

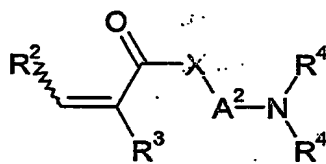
C₁-C₂₀-Alkyl-Vinylethern,
N-Vinyl-Derivaten von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen,
 α,β -ungesättigten Nitrilen,
alkoxylierten ungesättigten Ethern der allgemeinen Formel V



V

10

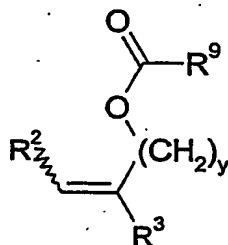
Estern oder Amiden der allgemeinen Formel VI



VI

15

ungesättigten Estern der allgemeinen Formel VII



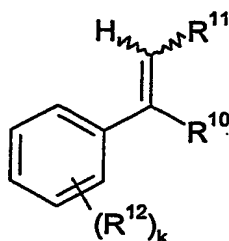
VII

20

Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat- und Sulfonatgruppen-haltige Comonomere,
 α -Olefine mit 3 bis 40-C-Atomen,

8

vinylaromatischen Verbindungen der allgemeinen Formel VIII



VIII

5

wobei in den allgemeinen Formeln die Variablen wie folgt definiert sind:

| | |
|-------------------------------------|---|
| A ² , A ³ | gleich oder verschieden und C ₂ -C ₂₀ -Alkylen |
| R ² , R ³ | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C ₁ -C ₅ -Alkyl und COOR ⁴ , |
| R ⁴ | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff oder C ₁ -C ₂₂ -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, |
| R ⁵ | Wasserstoff oder Methyl, |
| x | eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6, |
| y | eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1, |
| a | eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6, |
| b | eine ganze Zahl von 1 bis 200, |
| R ⁶ , R ⁷ | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, |
| X | Sauerstoff oder N-R ⁴ |
| R ⁸ | [A ³ -O] _b -R ⁴ , |
| R ⁹ | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, |
| R ¹⁰ und R ¹¹ | unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, |
| R ¹² | ausgewählt aus Methyl und Ethyl, |
| k | eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 2 |

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

18. Verwendung von Copolymerisaten nach Anspruch 16 oder 17 zur Behandlung von faserigen Substraten.

19. Verwendung von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder Copolymerisaten nach Anspruch 16 oder 17 zur Imprägnierung von flächigen Substraten.

20. Verfahren zur Imprägnierung von flächigen Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man flächige Substrate mit wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder mit Copolymerisaten nach Anspruch 16 oder 17 behandelt.
- 5 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei flächigen Substraten um Beton oder Ziegel handelt.

Wässrige Dispersionen von Copolymerisaten, ihre Herstellung und Verwendung

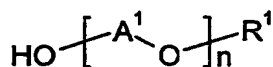
Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen von Copolymerisaten, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

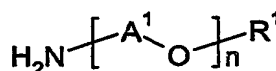
- (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
- 10 (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C₃-C₁₀-Alken erhältlich ist,
- 15 (C) optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Comonomer,

und optional Umsetzung mit

- 20 (D) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

und anschließendes Versetzen mit Wasser,

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

- 25 A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden
- R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,
- n eine ganze Zahl von 1 bis 200

30 und wobei der Wassergehalt im Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-% liegt, bezogen auf wässrige Dispersion.

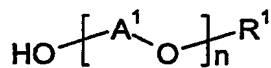
Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen sowie ihre Verwendung zur Behandlung faseriger Substrate.

35

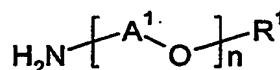
Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Copolymerisate, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

2

- (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
- (B) mindestens einem Oligomer von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C₃-C₁₀-Alken erhältlich ist,
- (C) optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Comonomer,
- 10 und optional Umsetzung mit
- (D) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

wobei in den Formeln I a und I b die Variablen wie oben stehend definiert sind.

In der Herstellung von Leder spielt neben Gebrauchseigenschaften wie Weichheit und Fülle die Hydrophobierung zum Schutz des Leders bzw. eines Lederartikels gegen Feuchtigkeit und Schmutz eine wichtige Rolle. Auch weitere Gebrauchseigenschaften des Leders wie beispielsweise der Griff werden durch Art und Weise der Hydrophobierung beeinflusst. Aber auch bei anderen faserigen Substraten wie beispielsweise Textil, Papier, Pappe, Kunstleder und Holz spielt die Hydrophobierung eine wichtige Rolle. Auch bei flächigen Substraten beispielsweise aus Beton oder von Ziegeln ist die Imprägnierung ein wichtiges Arbeitsgebiet.

Aus WO 95/07944 sind Copolymerisate von 20 bis 60 mol-% monoethylenisch ungesättigten C₄-C₆-Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden mit 10 bis 70 mol-% mindestens eines Oligomers des Propens oder eines verzweigten 1-Olefins, beispielsweise Isobuten, und 1 bis 50 mol-% mindestens einer monoethylenisch ungesättigten Verbindung, die mit den vorstehend genannten Monomeren polymerisierbar ist wie beispielsweise Vinyl- und Alkylallylethern bekannt sowie deren Verwendung zur Herstellung öllöslicher Reaktionsprodukte, die sich als Additiv für Schmierstoffe und Kraftstoffe eignen.

Aus WO 90/03359 und EP-A 0 657 475 sind alternierende Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Polyisobuten bekannt, die nach Modifikation mit Aminen oder Polyaminen als Additiv in Schmier- und Kraftstoffen verwendet werden können.

3

Aus WO 01/55059 sind Terpolymere aus Maleinsäureanhydrid, einem oder mehreren Olefin mit mehr als 40 C-Atomen, beispielsweise Polyisobuten, und einem Vinylester von Carbonsäuren mit 2 bis 12 C-Atomen, sowie die Verwendung der Terpolymere als Emulgatoren für Sprengstoffe bekannt.

5

Aus WO 03/23070 sind Fettungsmittel für Häute bekannt, die beispielsweise Polyisobuten enthalten oder Produkte, die durch En-Reaktion aus Polyisobuten und geeigneten Enophilen hergestellt werden (S. 6, Zeile 29 ff.)

- 10 Es bestand die Aufgabe, Hydrophobiermittel für faserige Substrate bereit zu stellen, die einen guten Schutz gegen Feuchtigkeit bei gleichzeitig angenehmem Griff der hydrophobierten Substrate ermöglichen. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Hydrophobiermitteln bereit zu stellen, und es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Hydrophobierung faseriger Substrate unter Verwendung von neuen Hydrophobiermitteln bereit zu stellen.

15

Demgemäß wurden die eingangs definierten wässrigen Dispersionen von Copolymerisaten gefunden.

- 20 Unter Dispersionen von Copolymerisaten werden im Folgenden Emulsionen, Suspensionen und auch klar aussehende Lösungen von Copolymerisaten verstanden.

Erfindungsgemäße wässrige Dispersionen enthalten Copolymerisat, das erhältlich ist durch radikalische Copolymerisation von

25

- (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid, Methylenmalonsäureanhydrid, bevorzugt Itaconsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid und ganz besonders bevorzugt Maleinsäureanhydrid;

30

- (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} -Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C_3 - C_{10} -Alken erhältlich ist,

35

und

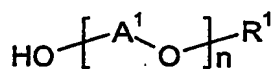
- (C) optional mindestens ein von (A) verschiedenes ethylenisch ungesättigtes Comonomer,

40

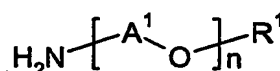
die man optional mit

4

- (D) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b, vorzugsweise I a



I a



I b

5

umsetzt, in der die Variablen wie folgt definiert sind:

- 10 A^1 C_2 - C_{20} -Alkylen, beispielsweise $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(n-\text{C}_4\text{H}_9)-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_6-$, vorzugsweise C_2 - C_4 -Alkylen; insbesondere $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ und $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-$;

- R^1 Phenyl,
Wasserstoff

- 15 oder vorzugsweise C_1 - C_{30} -Alkyl, linear oder verzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl
20 und tert.-Butyl, ganz besonders bevorzugt Methyl.

- n eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 50;

- 25 Die Gruppen A^1 können natürlich nur dann verschieden sein, wenn n eine Zahl größer 1 ist oder wenn man verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel (D) einsetzt.

- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Mischungen von verschiedenen Komponenten (D) beispielsweise der Formel I a ein. Insbesondere kann man solche Mischungen an Verbindungen der Formel I a einsetzen, in denen – bezogen jeweils auf die Mischung – mindestens 95 mol-%, bevorzugt mindestens 98 mol-% bis maximal 99,8 mol-% R^1 für C_1 - C_{30} -Alkyl steht und mindestens 0,2 mol-% und maximal 5 mol-%, bevorzugt maximal 2 mol-% für Wasserstoff.

- 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung versetzt man nach der radikalischen Copolymerisation und gegebenenfalls der Umsetzung mit (D) mit Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann. Beispiele für Brønsted-Säuren sind Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Beispiele für Brønsted-Base sind Alkalimetallhydroxid wie beispielsweise NaOH und KOH, Alkalimetallcarbonat wie beispielsweise Na_2CO_3 und K_2CO_3 , Alkalimetall-

5

hydrogencarbonat wie beispielsweise NaHCO_3 und KHCO_3 , Ammoniak, Amine wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Diethylamin, Ethanolamin, N,N-Diethanolamin, N,N,N-Triethanolamin, N-Methylethanolamin.

5 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man bereits während der radikalischen Copolymerisation mit Wasser versetzen.

Erfindungsgemäße Dispersionen haben einen Wassergehalt im Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Dispersion,
10 bevorzugt im Bereich von 60 bis 90 Gew.-%.

Als Comonomere (B) kommen Oligomere des Propylens oder unverzweigter oder vorzugsweise verzweigter C_4 - C_{10} -Olefine in Betracht, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch
15 Oligomerisierung von mindestens 3, bevorzugt mindestens 4 Äquivalenten C_3 - C_{10} -Alken erhältlich ist. Beispielhaft seien Oligomere von Propylen, Isobuten, 1-Penten, 2-Methylbuten-1, 1-Hexen, 2-Methylpenten-1, 2-Methylhexen-1, 2-Ethylpenten-1, 2-Ethylhexen-1 und 2-Propylhepten-1, 1-Okten und 1-Decen genannt, ganz besonders bevorzugt ist Isobuten. Comonomere (B) weisen eine ethylenisch ungesättigte Gruppe
20 auf, die in Form einer Vinyl-, Vinyliden- oder Alkylvinylidengruppe vorliegen kann.

Auch Co-Oligomere der vorstehend genannten Olefine untereinander oder mit bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf (B), Vinylaromaten wie Styrol und α -Methylstyrol, C_1 - C_4 -Alkylstyrol wie 2-, 3- und 4-Methylstyrol sowie 4-tert.-Butylstyrol kommen in Frage.
25

Besonders bevorzugte Comonomere (B) sind Oligopropylene und Oligoisobutene mit einem mittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol, bevorzugt von 400 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 500 bis 2300 g/mol, ganz besonders bevorzugt von 550 bis 1200, insbesondere bis 1000 g/mol, beispielsweise bestimmt
30 mittels Gelpermeations-chromatographie (GPC). Besonders bevorzugte Oligoisobutene und Oligopropylene sind weiterhin solche, die durch Oligomerisierung von mindestens 3, bevorzugt mindestens 4 Äquivalenten C_3 - C_{10} -Alken erhältlich sind.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen Comonomere (B) eine Polydispersität im Bereich von 1,1 bis 10, bevorzugt bis 3, und besonders bevorzugt von 1,5 bis 1,8 auf.
35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen Comonomere (B) eine Polydispersität M_w/M_n im Bereich von 1,1 bis 3, bevorzugt von 1,5 bis 1,8 auf.
40

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Oligomer (B) eine bimodale Molekulargewichtsverteilung auf mit einem Maximum von M_n im Bereich von 500 bis 1200 g/mol und einem lokalen Maximum von M_n im Bereich von 2000 bis 5000 g/mol.

5

Oligopropylene und Oligoisobutene sind als solche bekannt, Oligoisobutene sind beispielsweise durch Oligomerisierung von Isobuten in Gegenwart eines Bortrifluorid-Katalysators erhältlich, s. z.B. DE-A 27 02 604. Als Isobuten-haltige Einsatzstoffe eignen sich sowohl Isobuten selber als auch Isobuten-haltige C_4 -Kohlenwasserstoffströme, beispielsweise C_4 -Raffinate, C_4 -Schnitte aus der Isobutan-Dehydrierung, C_4 -Schnitte aus Steamcrackern oder sog. FCC-Crackern (FCC: Fluid Catalysed Cracking), sofern betreffende C_4 -Schnitte weitgehend von darin enthaltenem 1,3-Butadien befreit sind. Typischerweise liegt die Konzentration von Isobuten in C_4 -Kohlenwasserstoffströmen im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%. Geeignete C_4 -Kohlenwasserstoffströme sollten in der Regel weniger als 500 ppm, vorzugsweise weniger als 200 ppm 1,3-Butadien enthalten.

10

15

Die Herstellung von weiteren Oligomeren (B) ist an sich bekannt; Vorschriften finden sich beispielsweise in WO 96/23751 und in WO 99/67347, Beispiel 3.

20

Besondere Beispiele für Verbindungen der allgemeinen Formel I a sind

- Methylendgruppenverschlossene Polyethylenglykole der Formel $HO-(CH_2CH_2O)_m-CH_3$ mit $m = 1$ bis 200, vorzugsweise 4 bis 100, besonders bevorzugt 4-50
- Methylendgruppenverschlossene Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000 g/mol
- Methylendgruppenverschlossene statistische Copolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid mit einem Molekulargewicht M_n von 300 bis 5000 g/mol
- Alkoxylierte C_2 - bis C_{30} -Alkohole, insbesondere Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate oder Guerbet-Alkoholalkoxylate, wobei die Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden kann, Beispiele sind
- C_{13} - C_{15} -Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten
- C_{13} -Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_{12} - C_{14} -Fettalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_{10} -Oxoalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_{10} -Guerbetalkoholethoxylate mit 3 bis 30 Ethylenoxideinheiten,
- C_4 - C_{20} -Alkoholethoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten;

25

30

35

40

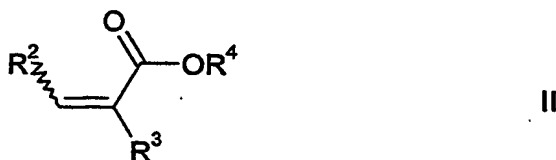
7

- C₉-C₁₁-Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten;
- C₁₃-C₁₅-Oxoalkoholalkoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 20 Propylenoxideinheiten und/oder 1 bis 5 Butylenoxideinheiten;
- 5 - C₄-C₂₀-Alkoholethoxylate mit 2 bis 20 Ethylenoxideinheiten.

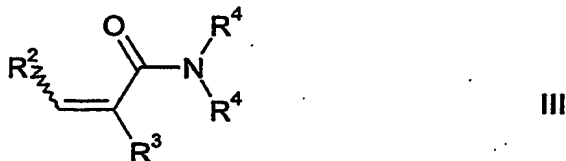
Bevorzugte Beispiele für Verbindungen der Formel I b sind Methylendgruppenverschlossene Polyethylenglykolamine der Formel H₂N-(CH₂CH₂O)_m-CH₃ mit m = 1 bis 200, vorzugsweise 4 bis 100, besonders bevorzugt 4 bis 50.

Das oder die Monomere (C), das bzw. die optional in die in den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltenen Copolymerisaten copolymerisiert werden können, sind von (A) verschieden. Als bevorzugte Monomere (C) sind zu nennen:

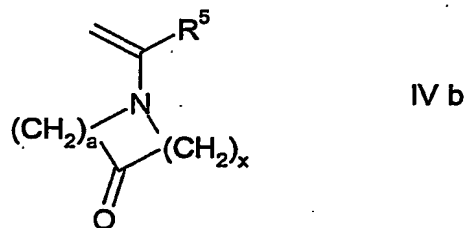
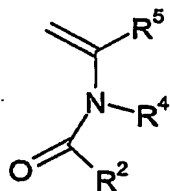
15 C₃-C₈-Carbonsäurederivate der allgemeinen Formel II



Carbonsäureamide der Formel III,



nicht-cyclische Amide der allgemeinen Formel IV a und cyclische Amide der allgemeinen Formel IV b



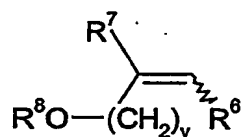
C₁-C₂₀-Alkyl-vinylether wie Methyl-vinylether, Ethyl-vinylether, n-Propyl-vinylether, iso-Propyl-vinylether, n-Butyl-vinylether, iso-Butyl-vinylether, 2-Ethylhexyl-vinylether oder n-Octadecyl-vinylether;

8

N-Vinyl-derivate von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, bevorzugt N-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 2-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin, 4-Vinylpyridin-N-oxid, N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin,

- 5 α,β -ungesättigte Nitrile wie beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril;

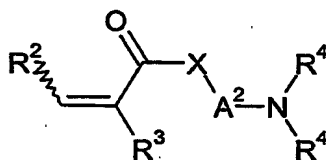
alkoxylierte ungesättigte Ether der allgemeinen Formel V,



V

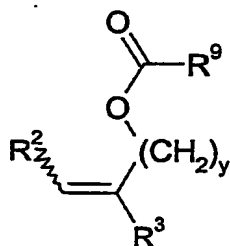
10

Ester und Amide der allgemeinen Formel VI,



VI

- 15 ungesättigte Ester der allgemeinen Formel VII



VII

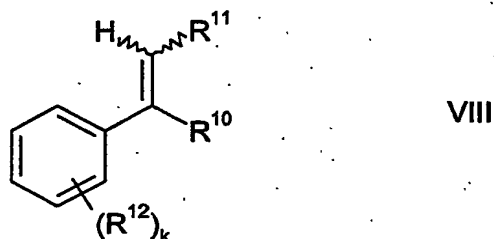
Phosphat-, phosphonat-, sulfat-, und sulfonathaltige Comonomere wie beispielsweise [2-((Meth)acryloyloxy)-ethyl]-phosphat, 2-(Meth)acrylamido-2-methyl-1-propansulfonsäure;

20

α -Olefine, linear oder verzweigt, mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere Isobuten, Diisobuten, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-Octa-decen, 1-Eicosan, α -C₂₂H₄₄, α -C₂₄H₄₈, und Gemische der vorstehend genannten

- 25 α -Olefine;

vinylaromatische Verbindungen, beispielsweise der allgemeinen Formel VIII



5 wobei die Variablen wie folgt definiert sind:

10 A^2, A^3 gleich oder verschieden und C_2-C_{20} -Alkylen, beispielsweise $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH(C_2H_5)-$, $-CH_2-CH(iso-C_3H_7)-$, $-CH_2-CH(n-C_4H_9)-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, vorzugsweise C_2-C_4 -Alkylen; insbesondere $-(CH_2)_2-$, $-CH_2-CH(CH_3)-$ und $-CH_2-CH(C_2H_5)-$;

15 R^2, R^3 gleich oder verschieden und gewählt aus unverzweigten oder verzweigten C_1-C_5 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

und insbesondere Wasserstoff;

20 R^4 gleich oder verschieden und C_1-C_{22} -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Eicosyl; besonders bevorzugt C_1-C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;

oder besonders bevorzugt Wasserstoff;

30 R^5 Wasserstoff oder Methyl,

x eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6, vorzugsweise 3 bis 5;

y eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1, vorzugsweise 1;

35 a eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 2;

b eine ganze Zahl von 1 bis 200, bevorzugt 4 bis 50;

10

- R^6, R^7 gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{10} -Alkyl und wobei unverzweigtes und verzweigtes C_1 - C_{10} -Alkyl wie oben stehend definiert ist;
- 5 X Sauerstoff oder $N-R^4$;
- R^8 $[A^3-O]_b-R^4$,
- 10 R^9 gewählt aus unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{20} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl; bevorzugt C_1 - C_{14} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl,
- 15 und insbesondere Wasserstoff oder Methyl;
- 20 R^{10}, R^{11} unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, bevorzugt sind R^{10} und R^{11} jeweils Wasserstoff;
- R^{12} Methyl oder Ethyl;
- 25 k eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 2 bedeutet, bevorzugt gilt $k = 0$.
- Die übrigen Variablen sind wie oben stehend definiert.
- 30 Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel III sind (Meth)Acrylamide wie Acrylamid, N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid, N-Undecylacrylamid oder die entsprechenden Methacrylamide.
- 35 Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel IV a sind N-Vinylcarbonsäureamide wie N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid oder N-Vinyl-N-methylacetamid; Beispielhaft ausgewählte Vertreter für Verbindungen der Formel IV b sind N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-4-piperidon und N-Vinyl- ϵ -caprolactam.
- 40 Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VI sind (Meth)acrylsäureester und -amide wie N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate oder N,N-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide; Beispiele sind N,N-Dimethylaminoethylacrylat, N,N-Dimethylamino-

ethylmethacrylat, N,N-Diethylaminoethylacrylat, N,N-Diethylaminoethylmethacrylat, N,N-Dimethylaminopropylacrylat, N,N-Dimethylaminopropylmethacrylat, N,N-Diethylaminopropylacrylat, N,N-Diethylaminopropylmethacrylat, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylacrylamid, 2-(N,N-Diethylamino)ethylmethacrylamid, 3-(N,N-Dimethylamino)propylacrylamid und 3-(N,N-Dimethylamino)propylmethacrylamid.

Beispielhaft ausgewählte Verbindungen der Formel VII sind Vinylacetat, Allylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat oder Vinyl Laurat.

Ganz besonders bevorzugt wird als Comonomer (C) eingesetzt: Styrol, Acrylsäure, Diisobuten, 1-Dodecen, 1-Eicosen, α -C₂₂H₄₄, α -C₂₄H₄₈, Methacrylsäure, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylamid, Vinyl-n-butylether, Vinyl-iso-butylether, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylimidazol und 4-Vinylpyridin.

In den erfindungsgemäßen Dispersionen enthaltene Copolymerisate können betreffend (A), (B) und gegebenenfalls (C) Blockcopolymerisate, alternierende Copolymerisate oder statistische Copolymerisate sein, wobei alternierende Copolymerisate bevorzugt sind.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Anhydridgruppen des Copolymerisats nach der Polymerisation vollständig oder partiell hydrolysiert und gegebenenfalls neutralisiert vor.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betragen die Molverhältnisse von in erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen dispergiertem Copolymerisat

- (A) im Bereich von 5 bis 60 mol-%, bevorzugt 10 bis 55 mol-%,
- (B) im Bereich von 1 bis 95 mol-%, bevorzugt 10 bis 60 mol-%,
- (C) im Bereich von 0 bis 70 mol-%, bevorzugt 1 bis 50 mol-%, jeweils bezogen auf Copolymerisat, wobei die Summe aus (A), (B) und (C) 100 mol-% ergibt, und
- (D) im Bereich von 0 bis 50 mol-%, bevorzugt 1 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf alle Carboxylgruppen von Copolymerisat.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße wässrige Dispersionen einen pH-Wert im Bereich von 3 bis 10, bevorzugt 5 bis 8.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben in erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen dispergierte Copolymerisate eine mittlere Molmasse M_w im Bereich von 1000 g/mol bis 50.000 g/mol, bevorzugt 1100 bis 25.000 g/mol, bestimmt beispielsweise nach der Methode der Größenausschlusschromatographie (size exclu-

12

sion chromatography) mit beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dimethylacetamid als Lösemittel und Polymethylmethacrylat oder Polystyrol als Standard.

5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Polydispersität M_w/M_n von in erfindungsgemäßen Dispersionen dispergiertem Copolymerisat im Allgemeinen im Bereich von 1,1 bis 20, bevorzugt von 1,5 bis 10.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können erfindungsgemäße wässrige Dispersionen nicht einpolymerisiertes Comonomer (B) enthalten, beispielsweise in Anteilen von 1 bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht an erfindungsgemäßer wässriger Dispersion.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer wässriger Dispersionen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt.

20 Zur Ausübung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens geht man aus von (A), (B) und gegebenenfalls (C), die man radikalisch miteinander copolymerisiert. Während oder vorzugsweise nach der Copolymerisation setzt man Wasser zu, und zwar so, dass der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Dispersion im Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-% Wasser liegt.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man aus von (A), (B) und gegebenenfalls (C), die man radikalisch miteinander copolymerisiert und mit (D) umsetzt. Während oder vorzugsweise nach der Copolymerisation setzt man Wasser zu, und zwar so, dass der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Dispersion im Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-% Wasser liegt.

30 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man zunächst eine radikalische Copolymerisation von (A), (B) und gegebenenfalls (C) durch und setzt anschließend mit (D) um.

35 In einer anderen speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man die radikalische Copolymerisation von (A), (B) und gegebenenfalls (C) in Gegenwart der gesamten Menge oder Anteilen der einzusetzenden Verbindung (D) durch.

40 In einer anderen speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man zunächst (A) und gegebenenfalls (C) mit (D) um und copolymerisiert anschließend radikalisch.

Wünscht man eine Umsetzung von Copolymerisat mit (D) oder eine radikalische Copolymerisation in Gegenwart von (D), dann berechnet man gesamte Menge an (D) so, dass man von einer vollständigen Umsetzung von (D) ausgeht und bis 50 mol-%, bevorzugt 1 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-% (D), bezogen auf alle Carboxylgruppen des Copolymerisats, einsetzt. Unter dem Begriff „alle im Polymerisat enthaltene Carboxylgruppen“ sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung diejenigen Carboxylgruppen aus einpolymerisierten Comonomeren (A) und gegebenenfalls (C) zu verstehen, die als Anhydrid, als C₁-C₄-Alkylester oder als Carbonsäure vorliegen.

Man startet die radikalische Copolymerisation vorteilhaft durch Initiatoren, beispielsweise Peroxide oder Hydroperoxide. Als Peroxide bzw. Hydroperoxide seien Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutyrat, Benzoylperoxid, Diacetylperoxid, Succinylperoxid, p-Chlorbenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxiddicarbonat, beispielhaft genannt. Auch der Einsatz von Redoxinitiatoren ist geeignet, beispielsweise Kombinationen aus Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxodisulfat oder einem der vorstehend genannten Peroxide mit einem Reduktionsmittel. Als Reduktionsmittel sind beispielsweise geeignet: Ascorbinsäure, Weinsäure, Fe(II)-Salze wie beispielsweise FeSO₄, Natriumbisulfit, Kaliumbisulfit.

Geeignete Initiatoren sind außerdem Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril).

Im allgemeinen wird Initiator in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 15 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Comonomeren, eingesetzt.

Man kann das erfindungsgemäße Herstellverfahren in Anwesenheit oder in Abwesenheit von Lösungsmitteln und Fällungsmitteln durchführen. Als Lösemittel für die radikalische Copolymerisation kommen polare, gegenüber Säureanhydrid inerte Lösemittel in Betracht wie z.B. Aceton, Tetrahydrofuran und Dioxan. Als Fällungsmittel eignen sich beispielsweise Toluol, ortho-Xylol, meta-Xylol und aliphatische Kohlenwasserstoffe.

In einer bevorzugten Ausführungsform arbeitet man ohne Lösungsmittel oder in Gegenwart von nur geringen Mengen an Lösungsmittel, d.h. 0,1 bis maximal 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an Comonomeren (A), (B) sowie gegebenenfalls (C). Als Lösungsmittel sind unter den Bedingungen der Copolymerisation und der Veresterung beziehungsweise Amidbildung inerte Stoffe zu verstehen, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Cyclohexan, n-Heptan, Isododekan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol als Isomerengemisch, meta-Xylol, ortho-Xylol. Arbeitet man bei der Umsetzung mit (D) ohne sauren Katalysator oder verzichtet man auf die Umsetzung mit (D), so kann man die radikalische Copolymerisation

und gegebenenfalls Umsetzung mit (D) auch in Lösungsmitteln, gewählt aus Ketonen wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, oder cyclischen oder nicht-cyclischen Ethern wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Di-n-Butylether durchführen.

- 5 Das erfindungsgemäße Herstellverfahren übt man vorzugsweise unter Ausschluss von Sauerstoff aus, beispielsweise in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom.

- 10 Für das erfindungsgemäße Herstellverfahren können übliche Apparaturen verwendet werden, z. B. Autoklaven und Kessel.

Die Reihenfolge der Zugabe der Comonomere kann man auf verschiedene Weise vornehmen.

- 15 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens legt man eine Mischung aus (D) und (A) vor und gibt Initiator und gleichzeitig (B) und gegebenenfalls (C) zu. Dabei ist es bevorzugt, (B) und gegebenenfalls (C) nach Art eines Zulaufverfahrens zuzugeben.

- 20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man eine Mischung aus (D) und (A) vor und gibt Initiator und gleichzeitig (B) und gegebenenfalls (C) nach Art eines Zulaufverfahrens zu, wobei Initiator, (B) und gegebenenfalls (C) jeweils in (D) gelöst sind.

- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man eine Mischung aus (D) und (A) vor und gibt Initiator und (B) und (C) nach Art eines Zulaufverfahrens zu, wobei die Zulaufgeschwindigkeiten von (B) und (C) unterschiedlich gewählt werden.

- 30 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man eine Mischung aus (D) und (A) vor und gibt Initiator und (B) und (C) nach Art eines Zulaufverfahrens zu, wobei die Zulaufgeschwindigkeiten von (B) und (C) gleich gewählt werden.

- 35 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man (B) und gegebenenfalls (C) vor und gibt Initiator und (A) nach Art eines Zulaufverfahrens zu und setzt anschließend gegebenenfalls mit (D) um.

- 40 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man (B) vor und gibt Initiator, (A) und gegebenenfalls (C) nach Art eines Zulaufverfahrens zu und setzt anschließend gegebenenfalls mit (D) um.

15

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man (A), (B) und gegebenenfalls (D) vor und gibt Initiator und (C) nach Art eines Zulaufverfahrens zu. (A), (B) und gegebenenfalls (D) können auch in einem Lösungsmittel vorgelegt werden.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gibt man während der Zugabe von (B) und gegebenenfalls (C) weiteren Initiator zu.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt Temperatur für die Copolymerisation von (A), (B) und gegebenenfalls (C) liegt im Bereich von 80 bis 300°C, bevorzugt 100 bis 200°C.

- 10 Der Druck liegt beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 bar, bevorzugt 1 bis 5 bar.

Man kann Regler einsetzen, beispielsweise C₁ bis C₄-Aldehyde, Ameisensäure und organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Dodecylmercaptan. Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse der eingesetzten Comonomeren. Bevorzugt arbeitet man ohne Einsatz von Reglern.

15

Man kann während der Copolymerisation einen oder mehrere Polymerisationsinhibitor in geringen Mengen zugeben, beispielsweise Hydrochinonmonomethylether. Polymerisationsinhibitor kann man vorteilhaft mit (B) und gegebenenfalls (C) dosieren. Geeignete Mengen an Polymerisationsinhibitor sind 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, berechnet auf die Masse aller Comonomeren. Die Zugabe von Polymerisationsinhibitor ist insbesondere dann bevorzugt, wenn man die Copolymerisation bei

20

Nach Beendigung der Zugabe von (A) und (B), gegebenenfalls (C), gegebenenfalls (D) sowie gegebenenfalls Initiator kann man nachreagieren lassen.

25

Die Dauer der radikalischen Copolymerisation beträgt im Allgemeinen 1 bis 12 Stunden, bevorzugt 2 bis 9 Stunden, besonders bevorzugt 3 bis 6 Stunden.

Die Dauer der Umsetzung mit (D) kann 1 bis 12 Stunden, bevorzugt 2 bis 9 Stunden betragen, besonders bevorzugt 3 bis 6 Stunden.

30

Führt man das erfindungsgemäße Herstellverfahren so durch, dass man (A), (B) und gegebenenfalls (C) in Gegenwart der gesamten Menge an (D) copolymerisiert, so ist beispielsweise eine Reaktionsdauer von insgesamt 1 bis 12 Stunden, bevorzugt 2 bis 10 Stunden geeignet, besonders bevorzugt 3 bis 8.

35

40

Man kann die Umsetzung mit (D) in Abwesenheit oder auch Anwesenheit von Katalysatoren durchführen, insbesondere sauren Katalysatoren wie z.B. Schwefelsäure, Methansulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, n-Dodecylbenzolsulfonsäure, Salzsäure oder sauren Ionenaustauschern.

5

Wird die Umsetzung mit (D) in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt, so kann die Dauer der Umsetzung 0,5 bis 2 Stunden betragen.

10

In einer weiteren Variante des beschriebenen Verfahrens führt man die Umsetzung mit (D) in Anwesenheit eines Schleppmittels durch, das mit bei der Reaktion gegebenenfalls entstehendem Wasser ein Azeotrop bildet.

Im Allgemeinen reagiert unter den Bedingungen der oben beschriebenen Schritte (D) vollständig oder zu einem gewissen Prozentsatz mit den Carboxylgruppen der Anhydride (A) und gegebenenfalls den Carboxylgruppen aus (C). Im Allgemeinen bleiben weniger als 40 mol-% als nicht umgesetztes (D) zurück.

15

Es ist möglich, durch an sich bekannte Methoden wie beispielsweise Extraktion nicht umgesetztes (D) von nach dem erfindungsgemäßen Herstellverfahren erhältlichen Copolymerisat abzutrennen.

20

In einer Ausführungsform kann man auf den weiteren Schritt der Abtrennung von nicht abreagiertem (D) von den erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisaten verzichten. In dieser Ausführungsform setzt man Polymerisate zusammen mit einem gewissen Prozentsatz an nicht abreagiertem (D) zur Behandlung von faserigen Substraten ein.

25

Durch die oben beschriebene Copolymerisation erhält man Copolymerisate. Die anfallenden Copolymerisate kann man einer Reinigung nach konventionellen Methoden unterziehen, beispielsweise Umfällen oder extraktiver Entfernung nicht-umgesetzter Monomere. Wenn ein Lösemittel oder Fällungsmittel eingesetzt wurde, so ist es möglich, dieses nach beendeter Copolymerisation zu entfernen, beispielsweise durch Abdestillieren.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung versetzt man wie oben beschrieben hergestelltes Copolymerisat mit Wasser, und zwar berechnet man die Menge an zugesetztem Wasser so, dass man erfindungsgemäße Dispersion erhält, die einen Wassergehalt im Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse an erfindungsgemäßer Dispersion aufweisen.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung versetzt man nach der radikalischen Copolymerisation und gegebenenfalls der Umsetzung mit (D) mit Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann. Beispiele für Brønsted-Säuren sind Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure und Zitronen-

40

17

- säure. Beispiele für Brønsted-Base sind Alkalimetallhydroxid wie beispielsweise NaOH und KOH, Alkalimetallcarbonat wie beispielsweise Na_2CO_3 und K_2CO_3 , Alkalimetallhydrogencarbonat wie beispielsweise NaHCO_3 und KHCO_3 , Ammoniak, Amine wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Diethylamin, Ethanolamin, N,N-Diethanolamin, N,N,N-Triethanolamin, N-Methylethanolamin. Die Konzentration an Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base beträgt im Allgemeinen 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus Wasser und Brønsted-Säure bzw. Wasser und Brønsted-Base.
- 10 Man kann bereits während der radikalischen Copolymerisation Wasser zusetzen, vorzugsweise setzt man jedoch erst gegen Ende der radikalischen Copolymerisation Wasser zu. Hat man die radikalische Copolymerisation und die Umsetzung mit (D) in Gegenwart von Lösungsmittel durchgeführt, so ist es bevorzugt, zunächst Lösungsmittel zu entfernen, beispielsweise durch Abdestillieren und erst danach mit Wasser zu versetzen.
- 15 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entfernt man das Lösungsmittel nach der Umsetzung mit Wasser durch beispielsweise Wasserdampfdestillation.
- 20 Durch das Versetzen mit Wasser, das gegebenenfalls Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann, können die im Copolymerisat vorhandenen Carbonsäureanhydridgruppen partiell oder vollständig hydrolysiert werden.
- 25 Nach dem Versetzen mit Wasser, das gegebenenfalls Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann, kann man bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 100°C, bevorzugt bis 90°C nachreagieren lassen, und zwar für einen Zeitraum von 10 Minuten bis 4 Stunden.
- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann, bei 50 bis 100 °C vor und gibt nach Art eines Zulaufverfahrens gegebenenfalls auf 50 bis 100°C erwärmtes Copolymerisat zu.
- 35 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man Copolymerisat bei 50 bis 100 °C vor und gibt nach Art eines Zulaufverfahrens das gegebenenfalls auf 50 bis 100 °C erwärmte Wasser zu, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann.
- 40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man eine Mischung aus Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann, und nichtionischem Tensid bei 50 bis 100 °C vor und gibt nach Art eines

18

Zulaufverfahrens gegebenenfalls auf 50 bis 100 °C erwärmtes Copolymerisat zu. Als nicht-ionische Tenside kommen beispielsweise mehrfach, bevorzugt 3 bis 30-fach alkoxylierte C₁₂-C₃₀-Alkanole in Frage.

- 5 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung legt man Copolymerisat bei 50 bis 100 °C vor und gibt nach Art eines Zulaufverfahrens die gegebenenfalls auf 50 bis 100 °C erwärmte Mischung aus Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann, und nichtionischem Tensid zu. Als nicht-ionisches Tensid kommt beispielsweise mehrfach, bevorzugt 3 bis 30-fach alkoxyliertes C₁₂-C₃₀-Alkanol in Frage.
- 10

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen zur Behandlung von faserigen Substraten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von faserigen Substraten, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Behandlungsverfahren genannt, unter Verwendung von erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen.

15

Unter faserigen Substraten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind zu nennen:

- 20 - Textil, worunter im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Flächegebilde, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen sind, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie
- 25 - beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Vliesstoffe und Watten. Die Textilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Wolle, Flachs oder insbesondere Baumwolle, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid und Polyester;

30 - Papier, Pappe, Kartonagen,

- Holz und Holzverbundwerkstoffe wie beispielsweise Spanplatten,

- 35 - Kunstleder, Alcantara oder Lefa, das sind Lederfaserwerkstoffe aus Lederabfällen, welche mit einem Binder oder Harz zu einem synthetisch erzeugten Fasergefüge verarbeitet werden

und besonders bevorzugt

40

- Leder, wobei unter Leder mit Hilfe von wahlweise Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, Polymergerbstoffen, synthetischen Gerbstoffen, vegetabilen Gerbstoffen, Harzgerbstoffen oder Kombinationen von mindestens zwei der vor-
- 5 genannten Gerbstoffen vorgegerbte und vorzugsweise gegerbte Tierhäute zu verstehen sind.

10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Leder um mit Hilfe von Chromgerbstoffen gegerbte Tierhaut (wet blue) oder Halbzeuge.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Leder um Chrom-frei gegerbte Tierhaut (wet white) oder Halbzeuge.

15 Erfindungsgemäße Dispersionen kann man in der Gerbung und vorzugsweise in der Nachgerbung einsetzen, im Folgenden erfindungsgemäßes Gerbverfahren bzw. erfindungsgemäßes Nachgerbverfahren genannt. Man kann erfindungsgemäße Dispersionen in einem separaten Behandlungsschritt einsetzen

20 Das erfindungsgemäße Gerbverfahren übt man im Allgemeinen so aus, dass man erfindungsgemäße Dispersion oder erfindungsgemäßes Copolymerisat in einer Portion oder in mehreren Portionen unmittelbar vor oder aber während des Gerbens zusetzt. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren wird vorzugsweise bei einem pH-Wert von 2,5 bis 8, bevorzugt von 3 bis 5,5 durchgeführt, wobei man häufig beobachtet, dass der

25 pH-Wert während der Durchführung des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens um etwa 0,3 bis drei Einheiten ansteigt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man den pH-Wert durch Zugabe abstumpfender Mittel um etwa 0,3 bis drei Einheiten erhöhen.

30 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man das erfindungsgemäße Gerbverfahren bei einem pH-Wert im Bereich von 4 bis 8 beginnen erfindungsgemäßes Copolymerisat durch Zugabe einer aciden Komponente wie beispielsweise Ameisensäure bei einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 5,5 fixieren.

35 Das erfindungsgemäße Gerbverfahren führt man im Allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 45°C, bevorzugt bei 20 bis 30°C durch. Bewährt hat sich eine Dauer von 10 Minuten bis 12 Stunden, bevorzugt sind eine bis drei Stunden. Das erfindungsgemäße Gerbverfahren kann man in beliebigen gerbereiüblichen Gefäßen durchführen, beispielsweise durch Walken in Fässern oder in gedrehten Trommeln.

40 In einer Variante des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens setzt man erfindungsgemäße Dispersion oder erfindungsgemäßes Copolymerisat zusammen mit einem oder

mehreren herkömmlichen Gerbstoffen ein, beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen, bevorzugt mit Syntanen, Polymergerbstoffen oder vegetabilen Gerbstoffen, wie sie beispielsweise beschrieben sind in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Band A15, Seite 259 bis 282 und insbesondere Seite 268 ff., 5.

5 Auflage, (1990), Verlag Chemie Weinheim.

10 In einer Variante des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens setzt man erfindungsgemäße Dispersion oder erfindungsgemäßes Copolymerisat zusammen mit Fettungsmitteln wie nativen Triglyceriden, Weißöl, Paraffin, Wachs, Silikonöl, des weiteren auch Emulgatoren ein.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Gerbverfahrens setzt man erfindungsgemäße Dispersion oder erfindungsgemäßes Copolymerisat zusammen mit herkömmlichen Gerbmitteln und Fettungsmitteln, aber ohne Silikonöl ein.

15 Man kann im erfindungsgemäßen Gerbverfahren 0,5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% erfindungsgemäße Dispersion bzw. erfindungsgemäßes Copolymerisat einsetzen, bezogen auf das Blößengewicht.

20 Man kann das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Leder vorzugsweise als Verfahren zum Nachgerben von Leder unter der Verwendung von erfindungsgemäßer Dispersion oder erfindungsgemäßigem Copolymerisat durchführen. Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren geht aus von konventionell, d.h. beispielsweise mit Chromgerbstoffen, mineralischen Gerbstoffen auf Basis von Al, Ti, Zr, Fe und Si, bevorzugt mit Polymergerbstoffen, Aldehyden, vegetabilen Gerbstoffen, Syntanen oder
25 Harzgerbstoffen gegerbten Halbzeugen oder erfindungsgemäß wie oben beschrieben hergestellten Halbzeugen. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Nachgerbung lässt man erfindungsgemäßes Copolymerisat auf Halbzeuge einwirken.

30 Das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren kann man unter ansonsten üblichen Bedingungen durchführen. Man wählt zweckmäßig einen oder mehrere, d.h. 2 bis 6 Einwirksschritte und kann zwischen den Einwirksschritten mit Wasser spülen. Die Temperatur bei den einzelnen Einwirksschritten liegt jeweils im Bereich von 5 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 45°C.

35 Man kann im erfindungsgemäßen Nachgerbverfahren 0,5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% erfindungsgemäße Dispersion bzw. erfindungsgemäßes Copolymerisat einsetzen, bezogen auf das Falzgewicht.

40 Natürlich kann man erfindungsgemäße Dispersion oder erfindungsgemäßes Copolymerisat im erfindungsgemäßen Gerbverfahren bzw. Nachgerbverfahren während der Nachgerbung üblicherweise verwendete Mittel zusetzen, beispielsweise Fettlicker, Polymergerbstoffe, Fettungsmittel auf Acrylat- und/oder Methacrylatbasis oder auf der

21

Basis von Silikonen, Nachgerbstoffe auf Basis von Harz- und Vegetabilgerbstoffen, Füllstoffe, Lederfarbstoffe oder Emulgatoren oder Kombinationen aus mindestens 2 der vorgenannten Stoffen.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung übt man das erfindungsgemäße Behandlungsverfahren und bevorzugt das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren unter Verwendung mindestens eines Oligomers von verzweigtem oder unverzweigtem C_3 - C_{10} -Alken mit einem mittleren Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol oder von Oligomer, das durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten
- 10 C_3 - C_{10} -Alken erhältlich ist, aus. Vorzugsweise entspricht mindestens ein Oligomer dem zur Herstellung von erfindungsgemäßer Dispersion bzw. erfindungsgemäßigem Copolymerisat eingesetzten Comonomer (B). Das Verhältnis von einpolymerisiertem (B) zu zusätzlichem Oligomer kann im Bereich von 1 : 0,1 bis 1 : 10 liegen.

- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren in Anwesenheit von Emulgator durch, beispielsweise in Anwesenheit von nicht-ionischen Emulgatoren wie mehrfach, bevorzugt 3 bis 30-fach alkoxylierten C_7 - C_{30} -Alkanolen. Wünscht man Emulgator einzusetzen, so kann man beispielsweise 1 bis 30 Gew.-% Emulgator, bezogen auf erfindungsgemäßes Copolymerisat,
- 20 einsetzen.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verzichtet man im erfindungsgemäßen Nachgerbverfahren auf den Zusatz von Hydrophobierungs- oder Fettungsmitteln auf Basis von Silikonen.

25

Durch die erfindungsgemäße Behandlung wird faseriges Substrat hydrophobiert bzw. gefettet.

- 30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind faserige Substrate, bevorzugt Leder, beispielsweise Leder auf Basis von wet-white oder wet-blue und besonders bevorzugt Leder auf der Basis von wet-white, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Behandlungsverfahren. Sie weisen einen besonders angenehmen Griff auf.

- 35 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Leder, hergestellt durch das erfindungsgemäße Gerbverfahren oder das erfindungsgemäße Nachgerbverfahren oder durch eine Kombination aus erfindungsgemäßigem Gerbverfahren und erfindungsgemäßigem Nachgerbverfahren. Die erfindungsgemäßen Leder zeichnen sich durch eine insgesamt vorteilhafte Qualität aus, beispielsweise weisen einen besonders angenehmen Griff auf und sind sehr weich und voll. Die erfindungsgemäßen Leder enthalten oben
- 40 beschriebenes Copolymerisat besonders gut in Mikrobereiche der Elementarfasern penetriert.

22

Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung erfindungsgemäßer Leder, beispielsweise erfindungsgemäßer Leder auf Basis von wet-white oder wet-blue, bevorzugt erfindungsgemäßer Leder auf der Basis von wet-white und insbesondere erfindungsgemäßer Leder auf der Basis von wet-white, die unter Verwendung von Vegetabilgerbstoffen hergestellt wurden, zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Möbeln oder Autoteilen. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Möbeln oder Autoteilen unter Verwendung erfindungsgemäßer Leder, beispielsweise erfindungsgemäßer Leder auf Basis von wet-white oder wet-blue, bevorzugt erfindungsgemäßer Leder auf der Basis von wet-white. Unter Bekleidungsstücken sind im Sinne der vorliegenden Erfindung beispielsweise Jacken, Hosen, Schuhe, insbesondere Schuhsohlen, Gürtel oder Hosenträger zu nennen. Unter Möbeln sind im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung alle solchen Möbel zu nennen, die Bestandteile aus Leder enthalten, beispielsweise als Sitzfläche oder an Armlehnen. Beispielhaft seien Sitzmöbel genannt wie etwa Sessel, Stühle, Sofas. Unter Autoteilen seien beispielhaft Autositze genannt.

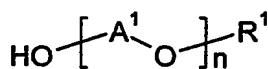
Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Bekleidungsstücke, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßigem Leder. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Möbel, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßigen Ledern. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung sind Autoteile, enthaltend die oder hergestellt aus erfindungsgemäßigen Ledern.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Copolymerisate, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

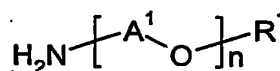
- (A) mindestens einem ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,
- (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C₃-C₁₀-Alken erhältlich ist,
- (C) optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Comonomer,

und Umsetzung mit

(D) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b,



I a



I b

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden

R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,

n eine ganze Zahl von 1 bis 200.

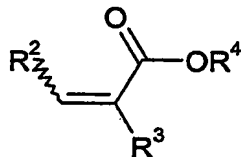
Die Gruppen A¹ können natürlich nur dann verschieden sein, wenn n eine Zahl größer 1 ist oder wenn man verschiedene Verbindungen der allgemeinen Formel I a und/oder I b einsetzt.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man Mischungen von verschiedenen Komponenten (D) beispielsweise der Formel I a ein. Insbesondere kann man solche Mischungen an Verbindungen der Formel I a einsetzen, in denen – bezogen jeweils auf die Mischung – mindestens 95 mol-%, bevorzugt mindestens 98 mol-% bis maximal 99,8 mol-% R¹ für C₁-C₃₀-Alkyl steht und mindestens 0,2 mol-% und maximal 5 mol-%, bevorzugt maximal 2 mol-% für Wasserstoff.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen erfindungsgemäße Copolymerisate bzw. in erfindungsgemäßen Copolymerisaten einpolymerisierte Dicarbonsäureanhydride (A) partiell oder vollständig in hydrolysierter und gegebenenfalls neutralisierter Form vor.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße Copolymerisate mindestens ein Comonomer (C) einpolymerisiert, das gewählt wird aus

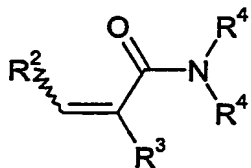
ethylenisch ungesättigten C₃-C₈-Carbonsäurederivaten der allgemeinen Formel II



II

Carbonsäureamiden der Formel III,

24

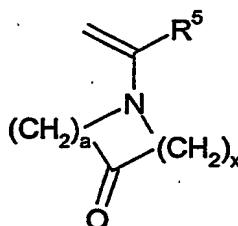


III

nicht-cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV a oder cyclischen Amiden der allgemeinen Formel IV b



IV a



IV b

5

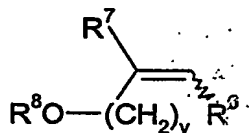
C₁-C₂₀-Alkyl-Vinylethern,

N-Vinyl-Derivaten von stickstoffhaltigen aromatischen Verbindungen,

α,β-ungesättigten Nitrilen,

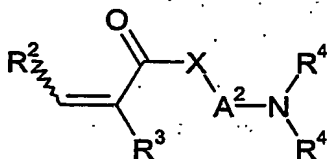
10

alkoxylierten ungesättigten Ethern der allgemeinen Formel V



V

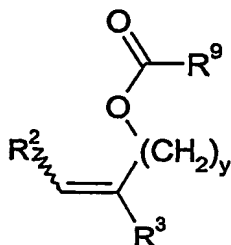
15 Estern oder Amiden der allgemeinen Formel VI



VI

ungesättigten Estern der allgemeinen Formel VII

20



VII

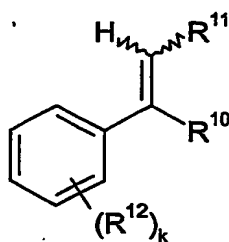
25

Phosphat-, Phosphonat-, Sulfat- und Sulfonatgruppen-haltige Comonomere,

α -Olefine, linear oder verzweigt, mit 3 bis 40 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 4 bis 24 Kohlenstoffatomen, insbesondere Isobuten, Diisobuten, 1-Decen, 1-Dodecen, 1-

5 Oktadecen, 1-Eicosan, α -C₂₂H₄₄, α -C₂₄H₄₈, und Gemische der vorstehend genannten α -Olefine;

vinylaromatischen Verbindungen der allgemeinen Formel VIII



VIII

wobei in den allgemeinen Formeln die Variablen wie folgt definiert sind:

- | | | |
|----|-----------------------------------|---|
| | A ² , A ³ | gleich oder verschieden und C ₂ -C ₂₀ -Alkylen, |
| 15 | R ² , R ³ | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C ₁ -C ₅ -Alkyl und COOR ⁴ , |
| | R ⁴ | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff oder C ₁ -C ₂₂ -Alkyl, verzweigt oder unverzweigt, |
| | R ⁵ | Wasserstoff oder Methyl, |
| 20 | x | eine ganze Zahl im Bereich von 2 bis 6, |
| | y | eine ganze Zahl, ausgewählt aus 0 oder 1, |
| | a | eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 6, |
| | b | eine ganze Zahl von 1 bis 200, |
| 25 | R ⁶ , R ⁷ | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, |
| | X | Sauerstoff oder N-R ⁴ |
| | R ⁸ | [A ³ -O] _b -R ⁴ , |
| | R ⁹ | gleich oder verschieden und gewählt aus Wasserstoff, unverzweigten oder verzweigten C ₁ -C ₁₀ -Alkyl, |
| 30 | R ¹⁰ , R ¹¹ | unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl oder Ethyl, |
| | R ¹² | ausgewählt aus Methyl und Ethyl, |
| | k | eine ganze Zahl im Bereich von 0 bis 2 |

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

35

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betragen die Molverhältnisse von in erfindungsgemäßem Copolymerisat einpolymerisierten Comonomer

- 5 (A) im Bereich von 5 bis 60 mol-%, bevorzugt 10 bis 55 mol-%,
(B) im Bereich von 1 bis 95 mol-%, bevorzugt 10 bis 60 mol-%,
(C) im Bereich von 0 bis 70 mol-%, bevorzugt 1 bis 50 mol-%, jeweils bezogen auf
erfindungsgemäßes Copolymerisat, wobei die Summe aus (A), (B) und (C) 100
mol-% ergibt, und
(D) im Bereich von 1 bis 50 mol-%, bevorzugt 1 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt
2 bis 20 mol-%, bezogen auf alle Carboxylgruppen des erfindungsgemäßen Co-
polymerisats.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben erfindungsgemäße Copolymerisate eine mittlere Molmasse M_n im Bereich von 1000 g/mol bis 50.000 g/mol, bevorzugt 1100 g/mol bis 25.000 g/mol, bestimmt beispielsweise durch Gelpermeationschromatographie mit beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dimethylacetamid als Lösemittel und Polymethylmethacrylat oder Polystyrol als Standard.

15

Erfindungsgemäße Copolymerisate können betreffend (A), (B) und gegebenenfalls (C) Blockcopolymerisate, alternierende Copolymerisate oder statistische Copolymerisate sein, wobei alternierende Copolymerisate bevorzugt sind.

20

Die Polydispersität M_w/M_n erfindungsgemäßer Copolymerisate liegt im Allgemeinen im Bereich von 1,1 bis 20, bevorzugt von 1,5 bis 10.

25

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Copolymerisaten.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer wässriger Dispersionen, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt.

35

Zur Ausübung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens geht man aus von (A), (B) und gegebenenfalls (C), die man radikalisch miteinander copolymerisiert und mit (D) umsetzt. Die Umsetzung mit (D) kann vor, während und nach der Copolymerisation erfolgen.

40

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hydrolysiert man nach der radikalischen Copolymerisation und der Umsetzung mit (D) mit Wasser, wobei das Wasser noch Brønsted-Säure oder bevorzugt Brønsted-Base enthalten kann. Beispiele für Brønsted-Säuren sind Schwefelsäure, Salzsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Beispiele für Brønsted-Base sind Alkalimetallhydroxid wie beispielsweise NaOH und KOH, Alkalimetallcarbonat wie beispielsweise Na_2CO_3 und K_2CO_3 , Alkalimetallhydrogencarbonat wie beispielsweise NaHCO_3 und KHCO_3 , Ammoniak, Amine wie beispielsweise

Trimethylamin, Triethylamin, Diethylamin, Ethanolamin, N,N-Diethanolamin, N,N,N-Triethanolamin, N-Methylethanolamin.

5 Erfindungsgemäße Copolymerisate fallen üblicherweise in Form von wässrigen Dispersionen oder wässrigen Lösungen oder in Masse an. Aus erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen lassen sich erfindungsgemäße Copolymerisate durch dem Fachmann an sich bekannte Methoden isolieren, beispielsweise durch Verdampfen von Wasser oder durch Sprühtrocknen.

10 Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßigem Copolymerisat zur Behandlung von faserigen Substraten.

15 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen oder von erfindungsgemäßen Copolymerisaten zur Imprägnierung von flächigen Substraten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Imprägnierung von flächigen Substraten unter Verwendung von erfindungsgemäßen Dispersionen oder erfindungsgemäßigem Copolymerisat, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Imprägnierverfahren genannt. Das erfindungsgemäße Imprägnierverfahren kann man beispielsweise so ausführen, dass
20 man flächige Substrate mit mindestens einer erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion oder mindestens einem erfindungsgemäßen Copolymerisat behandelt.

Bei flächigen Substraten im Sinne der vorliegenden Erfindung kann es sich beispielsweise um Beton oder Ziegeln handeln.

25 Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

1. Synthesevorschrift für Copolymerisation und Veresterung

30 Alle Reaktionen wurden – wenn nicht anders angegeben – unter einer Atmosphäre von Stickstoff durchgeführt.

Die mittlere Molmasse M_w der erfindungsgemäßen Copolymerisate wurde nach der Methode der Größenausschlusschromatographie mit Dimethylacetamid als Lösemittel
35 und Polymethylmethacrylat als Standard bestimmt.

Allgemeine Herstellvorschrift

40 Comonomer (B) und gegebenenfalls (C) gemäß Tabelle 1 wurden in einem 2-l-Kessel vorgelegt und im schwachen Stickstoffstrom auf 150 °C erhitzt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde innerhalb von 5 Stunden das Monomer (A) in flüssiger Form als Schmelze von ca. 70 °C und gemäß Tabelle 1 gegebenenfalls (C) und innerhalb von

5,5 Stunden die angegebene Menge Di-tert.-Butylperoxid zudosiert. Die Art der Zugabe von gegebenenfalls zugefügtem Comonomer (C) bzw. Comonomeren (C) ist Tabelle 1 zu entnehmen. Anschließend wurde eine Stunde bei 150 °C nacherhitzt.

- 5 · Anschließend wurde gegebenenfalls (D) zugesetzt. In den Experimenten, in denen (D) zugesetzt wurde, erhitzt man das resultierende Gemisch unter Stickstoff für drei Stunden auf eine Temperatur von 150 °C.

- 10 · Danach wurde die resultierende Reaktionsmischung jeweils zu erfindungsgemäßer Dispersion weiter verarbeitet.

- 15 · Die resultierende Reaktionsmischung wurde auf 90 °C abgekühlt, mit wässriger Natronlauge versetzt, wobei das Molverhältnis NaOH/Maleinsäureanhydrid jeweils 0,6:1,0 betrug. Anschließend wurde 4 Stunden bei 90°C gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt erfindungsgemäße Dispersionen, die jeweils einen pH-Wert von 5,5 bis 6,5 aufwiesen.

- 20 · Weitere Einzelheiten zu der Herstellung von erfindungsgemäßen Dispersionen finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1: Herstellung von erfindungsgemäßen Dispersionen

| Dispersion, enthaltend Copolymeri- sat | Maleinsäure- anhydrid (A) (mol) | Oligoisobuten (B) [g (mol)] | Weitere(s) Comonomer(e) (C) [g(mol)] | Art der Zugabe | Komponente (D) [g(mol)] | Zugabe wässrige NaOH [ml] | Peroxid [g] | M _w von Copoly- merisat [g/mol] | pH-Wert | Wasser- gehalt Dispersion [Gew.-%] |
|---|---------------------------------------|---------------------------------------|---|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------|---|---------|---|
| 1 | 98 (1,00) | [M _w] = 550 550 (1,00) | - | - | - | 2000 | 13,0 | 1120 | 5,9 | 74,7 |
| 2 | 98 (1,00) | [M _w] = 550 550 (1,00) | - | - | D1 500 (1,00) | 3500 | 13,0 | 1550 | 5,9 | 77,0 |
| 3 | 39 (0,40) | [M _w] = 550 550 (1,00) | - | - | D1 175 (0,35) | 2600 | 5,2 | 1400 | 5,8 | 77,3 |
| 4 | 20 (0,20) | [M _w] = 550 550 (1,00) | - | - | D1 90 (0,18) | 2100 | 2,7 | 1390 | 6,0 | 75,8 |
| 5 | 98 (1,00) | [M _w] = 550 110 (0,2) | 1-Dodecan 134 (0,80) | Vorlage | - | 1000 | 3,4 | 8700 | 5,9 | 75,0 |
| 6 | 98 (1,00) | [M _w] = 1000 100 (0,1) | 1-Dodecan 151 (0,90) | Vorlage | - | 1200 | 7,0 | 10500 | 5,9 | 77,2 |
| 7 | 98 (1,00) | [M _w] = 550 220 (0,4) | α-C ₂₀₋₂₄ -Olefin 178 (0,60) | Vorlage | - | 1650 | 9,9 | 3250 | 5,9 | 76,5 |
| 8 | 98 (1,00) | [M _w] = 550 220 (0,4) | α-C ₂₀₋₂₄ -Olefin 178 (0,60) | Vorlage | D1 75 (0,15) | 1600 | 9,9 | 4020 | 5,7 | 76,1 |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| Dispersion, enthaltend Copolymeri- sat | Maleinsäure anhydrid (A) (mol) | Oligoiso- buten (B) [g (mol)] | Weitere(s) Comonomer(e) (C) [g(mol)] | Art der Zugabe | Komponente (D) [g(mol)] | Zugabe wässrige NaOH [ml] | Peroxid [g] | M _w von Copoly- merisat [g/mol] | pH-Wert | Wassergehalt Dispersion [Gew.-%] |
|---|--------------------------------------|--|---|-------------------|-------------------------------|---------------------------------|----------------|---|---------|--|
| 9 | 98 (1,00) | [M _w] =550 220 (0,4) | 1-Dodecen 100 (0,60) | Vorlage | D2 161 (0,30) | 1800 | 6,0 | 4880 | 5,8 | 75,2 |
| 10 | 98 (1,00) | [M _w] =1000 500 (0,50) | Acrylsäure 72 (1,00) | Zulauf | - | 2200 | 7,0 | 9800 | 5,8 | 76,4 |
| 11 | 98 (1,00) | [M _w] =550 110 (0,2) | 1-Dodecen 84 (0,50) Styrol 31 (0,30) | Vorlage Zulauf | - | 1000 | 3,5 | 10050 | 5,9 | 75,5 |
| 12 | 98 (1,00) | [M _w] =550 110 (0,2) | 1-Dodecen 84 (0,50) Styrol 31 (0,30) | Vorlage Zulauf | D1 150 (0,30) | 1500 | 3,5 | 12100 | 5,6 | 76,1 |

D1: Polyethylenglykolmonomethylether mit einem mittleren Molekulargewicht M_n von 500 g/molD2: n-C₁₅H₃₁-O-(CH₂-CH₂-O)₇-HAngaben zu [M_w] sind in g/mol

2. Anwendungstechnische Prüfung

Die Angaben in Gew.-% beziehen sich jeweils auf das Falzgewicht, wenn nicht anders angegeben.

5

2.1 Anwendung in der Nachgerbung von Leder – Herstellung von Schuhoberleder

10 Zwei handelsübliche Rinder-Wetblue (Fa. Packer, USA) wurden auf eine Stärke von 1,8-2,0 mm gefalzt und in acht Streifen zu je ca. 1000 g geschnitten. Anschließend wurden die Streifen in einem Fass (50 l) und einer Flottenlänge von 200 Gew.-% im Abstand von 10 Minuten mit 2 Gew.-% Natriumformiat und 0,4 Gew.-% NaHCO_3 sowie 1 Gew.-% eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts, hergestellt nach US 5,186,846, Beispiel „Dispergiermittel 1“, versetzt. Nach 90 Minuten wurde die Flotte abgelassen. Die Streifen wurden dann auf 7 separate Walk-Fässer verteilt.

15

Zusammen mit 100 Gew.-% Wasser wurden die Fässer 1 bis 7 bei 25 bis 35°C mit je 1 Gew.-% einer 50 Gew.-% (Feststoffgehalt) wässrigen Lösung von Farbstoffen dosiert, deren Feststoffe wie folgt zusammen gesetzt waren:

20

70 Gewichtsteile Farbstoff aus EP-B 0 970 148, Beispiel 2.18,
30 Gewichtsteile Acid Brown 75 (Eisenkomplex), Colour Index 1.7.16;

und 10 Minuten im Fass gewalkt.

25

Anschließend wurden wie in Tabelle 2 angegeben je 6 Gew.-% erfindungsgemäße Dispersion gemäß Tabelle 1 zugesetzt und die Mischungen 30 Minuten im Fass gewalkt. Anschließend wurden je 8 Gew.-% Sulfongerbstoff aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1 zugesetzt und weitere 30 Minuten bei 15 Umdrehungen/min im Fass gewalkt. Danach wurden die Streifen 45 Minuten mit je 3 Gew.-% Vegetabilgerbstoff Mimosa® sowie je 1,5 % der oben bezeichneten Lösung von Farbstoffen behandelt.

30

Anschließend wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6-3,8 abgesäuert. Nach 20 Minuten wurden die Flotten durch ein optisches Verfahren bzgl. der Auszeichnung bewertet und abgelassen. Man erhielt die erfindungsgemäßen Leder 2.1.1. bis 2.1.7. Die erfindungsgemäßen Leder wurden danach mit 200 Gew.-% Wasser gewaschen. Zuletzt wurden in 100 % Wasser bei 50 °C 2 Gew.-% eines Fettungsmittels dosiert, das wie unter 3. beschrieben hergestellt wurde. Nach einer Walkzeit von 45 Minuten wurde mit 1 % Gew.-% Ameisensäure abgesäuert.

40

Die gewaschenen Leder wurden getrocknet und gestollt.

32

- Die erfindungsgemäßen Leder 2.1.1 bis 2.1.7 wiesen ausgezeichnete Fülle und Weichheit und Griff bei vorzüglicher Durchfärbung der Fasern auf. Zusätzlich zeigen die Leder eine ausgeprägte Hydrophobierung auf, ohne dass man sie mit Hydrophobiermittel auf Basis von Silikonverbindungen behandelt hat, wobei die erfindungsgemäße Hydrophobierung den Effekt von Silikonölen noch übertreffen kann.

Vergleichsbeispiel V1

- Für Vergleichsbeispiel V1 wurde wie oben verfahren, jedoch wurde anstelle des Copolymerisats in zwei Portionen insgesamt 8 Gew.-% des Fettungsmittels aus 3. dosiert, wobei die ersten 4 Gew.-% Fettungsmittel zusammen mit Mimosa® und Lösung von Farbstoffen dosiert wurden, während die zweiten 4 Gew.-% wie oben nach der ersten Absäuerung zugesetzt wurden.

- Tabelle 2 Anwendungstechnische Prüfung von erfindungsgemäßigem Leder 2.1.1 bis 2.1.7 und Vergleichsleder V1

| Nr. | Copolymerisat (Tab.1) | Fülle | Narbenfestigkeit | Weichheit | Wasseraufnahme 2 h ¹ [Gew.-%] | Wasserdurchtritt, dynamisch ² | Egalität Färbung |
|-------|--------------------------|-------|------------------|-----------|--|---|---------------------|
| V1 | - | 3 | 3,5 | 3 | 62 | 26 | 3 |
| 2.1.1 | 2 | 3 | 3 | 3,5 | 49 | 180 | 2,5 |
| 2.1.2 | 5 | 1,5 | 2 | 1,5 | 11 | 42.000 | 1,5 |
| 2.1.3 | 6 | 2 | 2 | 2 | 19 | 10.500 | 2 |
| 2.1.4 | 7 | 3 | 2,5 | 3 | 38 | 1200 | 3 |
| 2.1.5 | 8 | 1 | 3 | 2 | 16 | 15.000 | 2 |
| 2.1.6 | 10 | 2,5 | 3 | 3 | 43 | 240 | 3 |
| 2.1.7 | 12 | 2,5 | 2,5 | 1 | 40 | 400 | 1,5 |

Anmerkungen:

Die Bewertung von Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit und Egalität der Färbung erfolgte nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft).

- 1 : Bestimmung der Wasseraufnahme nach Kubelka gem. DIN 53330 (5.78), Das Leder 12, 36-37, 1961, Penetrationszeit: 2 h
- 2 : Bestimmung des Verhaltens gegenüber Wasser bei der dynamischen Beanspruchung im Bally-Penetrorometer gem. DIN 53338/Blatt 1 (4.76), Das Leder 12, 38-40, 1961, Wasserdurchtritt nach Anzahl der Knickungen.

2.2 Beispiele: 2.2.1 bis 2.2.7: erfindungsgemäße Nachgerbung von wet-white-Halbzeugen

- 5 Die Haut eines Süddeutschen Rindes wurde nach einem Standardverfahren in ein entsprechendes wet-white-Halbzeug überführt, auf eine Stärke von 1,8 mm gefalzt und in Streifen zu je etwa 500 g geschnitten.

- 10 Die Halbzeugstreifen wurden in einem Fass (50 l) und einer Flottenlänge von 150 Gew.-% im Abstand von 10 Minuten mit 2 Gew.-% Natriumformiat und 0,4 Gew.-% NaHCO_3 sowie 1 Gew.-% eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukts, hergestellt nach US 5,186,846, Beispiel „Dispergiermittel 1“, versetzt. Nach 90 Minuten wurde die Flotte abgelassen. Die Streifen wurden dann auf 7 separate Walk-Fässer verteilt.

- 15 Anschließend wurden je 10 Gew.-% erfindungsgemäße Copolymerisatdispersion nach Tabelle 1 und 3 und je 8 Gew.-% Sulfongerbstoff aus EP-B 0 459 168, Beispiel K1 zugesetzt und über einen Zeitraum von 45 Minuten mit dem Leder gewalkt. Dann wurden 6 Gew.-% Vegetabilgerbstoff Tara (BASF Aktiengesellschaft) sowie 2 Gew.-% einer 50 Gew.-% (Feststoffgehalt) wässrigen Lösung von Farbstoffen dosiert, deren Feststoffe wie folgt zusammen gesetzt waren:

- 20 70 Gewichtsteile Farbstoff aus EP-B 0 970 148, Beispiel 2.18,
30 Gewichtsteile Acid Brown 75 (Eisenkomplex), Colour Index 1.7.16;

- 25 und weitere 2 Stunden gewalkt. Nach zwei Stunden wurde mit Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,6 gestellt. Schließlich setzte man je 1,5 % Lipamin® OK zu und säuerte nach einer Walkzeit von weiteren 60 Minuten mit Ameisensäure auf pH 3,2 ab. Man erhielt erfindungsgemäße Leder 2.2.1 bis 2.2.7.

30 Die erfindungsgemäßen Leder werden zweimal mit je 100 % Wasser gewaschen, über Nacht feucht gelagert und nach dem Abwalken auf Spannrahmen bei 50 °C getrocknet. Nach dem Stollen werden die Leder wie unten stehend beurteilt.

- 35 Die Bewertung erfolgte nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (mangelhaft). Die Bewertung der Flottenauszehung erfolgte visuell nach den Kriterien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung (Fettungsmittel).

- 40 Bei Beispiel 2.2.6 und 2.2.7 wurden vor der Dosierung von Lipamin® OK zusätzlich noch 1,5 Gew.-% Silikonemulsion nach 4. (siehe unten) dosiert

Tabelle 3 Beispiele 2.2.1 bis 2.2.7

| Nr. | Copoly- merisat (Tab.1) | Fülle | Narben- festigkeit | Weich- heit | Wasser- aufnahme* 2 h [Gew.-%] | Wasser- durchtritt**, dynamisch | Egalität Färbung |
|-------|-------------------------------|-------|-----------------------|----------------|---|---------------------------------------|---------------------|
| 2.2.1 | 12 | 2,5 | 3,5 | 2,5 | 58 | 120 | 2,5 |
| 2.2.2 | 5 | 2,5 | 2,5 | 1,5 | 19 | 18.000 | 1,5 |
| 2.2.3 | 6 | 2 | 3 | 2 | 26 | 4.300 | 2 |
| 2.2.4 | 7 | 3,5 | 2,5 | 3,5 | 46 | 180 | 3 |
| 2.2.5 | 8 | 1 | 2 | 2 | 34 | 7500 | 2 |
| 2.2.6 | 5 | 1,5 | 2,5 | 1 | 12,8 | 45.000 | 1,5 |
| 2.2.7 | 8 | 2 | 1,5 | 1 | 20,5 | 22.000 | 2 |

* gemäß DIN 53328

** gemäß DIN 53331

3. Herstellung eines Fettungsmittels

In einem 2-l-Kessel wurden vermischt:

230 g eines Polyisobutens mit $M_n = 1000$ g/mol und $M_w = 1800$ g/mol,30 g $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{25}\text{-OH}$ 5 g $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{80}\text{-OH}$

40 g Ölsäure

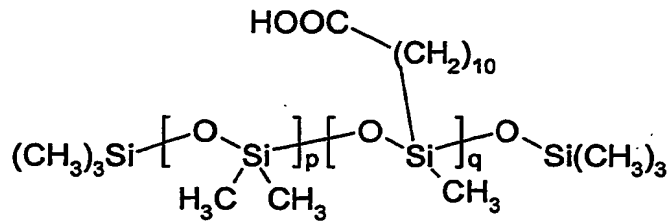
230 g sulfitiertes oxidiertes Triolein

Die Mischung wurde unter Rühren auf 60°C erwärmt und 470 g Wasser sowie 10 g $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_7\text{-OH}$ zugesetzt. Die entstandene Emulsion wurde anschließend durch einen Spalthomogenisator geleitet. Man erhielt eine feinteilige, stabile Emulsion.

4. Herstellung einer Silikonemulsion

In einem 2-l-Behälter mit Rührer wurden vermischt:

- 5 150 g eines Silikons, kinematische Viskosität 600 mm²/s, der Formel



als statistisches Cokondensat mit $q = 3$ und $p = 145$ (jeweils Durchschnittswerte)

10 130 g N-Oleylsarkosin,

15 g NaOH (fest)

153 g Paraffingatsch (36/38°C; Shell)

450 ml Wasser

- 15 Die resultierende Silikonemulsion hatte einen pH-Wert von 8,5.

Wässrige Dispersionen von Copolymerisaten, ihre Herstellung und Verwendung

Zusammenfassung

5 Wässrige Dispersionen von Copolymerisaten, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

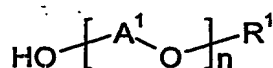
(A) mindestens einem ethylenisch ungesättigtes Dicarbonsäureanhydrid, abgeleitet von mindestens einer Dicarbonsäure mit 4 bis 8 C-Atomen,

10 (B) mindestens einem Oligomeren von verzweigtem oder unverzweigtem C₃-C₁₀-Alken, wobei mindestens ein Oligomer ein mittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 300 bis 5000 g/mol aufweist oder durch Oligomerisierung von mindestens 3 Äquivalenten C₃-C₁₀-Alken erhältlich ist,

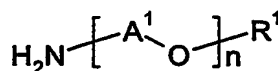
(C) optional mindestens einem von (A) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Comonomer,

15 und optional Umsetzung mit

(D) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

20 und anschließendes Versetzen mit Wasser,

wobei in Formel I a und I b die Variablen wie folgt definiert sind:

A¹ C₂-C₂₀-Alkylen, gleich oder verschieden

25 R¹ C₁-C₃₀-Alkyl, linear oder verzweigt, Phenyl oder Wasserstoff,

n eine ganze Zahl von 1 bis 200

und wobei der Wassergehalt im Bereich von 30 bis 99,5 Gew.-% liegt, bezogen auf wässrige Dispersion.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.